

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-265561
(43)Date of publication of application : 26.11.1991

(51)Int.Cl. C04B 35/00
C01B 13/14
// H01B 13/00

(21)Application number : 02-062017 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
RES DEV CORP OF JAPAN
(22)Date of filing : 13.03.1990 (72)Inventor : SUMIYA KEIJI
KUWAJIMA HIDEJI

(54) PRODUCTION OF HIGH-DENSITY OXIDE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-density oxide superconductor having high critical temp. and current density by mixing the powders of plural kinds of oxide superconductors each having a different partial melting temp., forming the mixture and sintering the formed body in a specified temp. range.
CONSTITUTION: The powders of ≥ 2 kinds of oxide superconductors each having a different partial melting temp. are prepared. The powders of the Bi-Sr-Ca-Cu-O based and Bi-Sr-Ca-Mg-Cu-O-based superconductors can be exemplified as the superconductor powder. The powders are then mixed, the mixture is formed, and the formed body is sintered in the temp. range where at least one kind of oxide superconductor is partially melted and/or in the temp. range where the mixture is partially melted by the reaction of ≥ 2 kinds of oxide superconductors. Consequently, a high-density oxide superconductor having $\geq 80\%$ relative density after sintering is obtained.

② 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A) 平3-265561

⑤ Int. Cl.⁵

C 04 B 35/00
C 01 B 13/14
// H 01 B 13/00

識別記号

ZAA Z
ZAA Z
HCU Z

府内整理番号

8924-4G
6939-4G
7244-5G

③ 公開 平成3年(1991)11月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

④ 発明の名称 高密度酸化物超電導体の製造方法

④ 特願 平2-62017

④ 出願 平2(1990)3月13日

⑤ 発明者 住谷 圭二 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
茨城研究所内

⑤ 発明者 桑島 秀次 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
茨城研究所内

⑥ 出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑥ 出願人 新技術事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑦ 代理人 弁理士 若林 邦彦

明細書

1. 発明の名称

高密度酸化物超電導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 部分溶融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末を混合した後成形し、ついで少なくとも一種類以上の酸化物超電導体が部分溶融する温度領域及び/又は二種類以上の酸化物超電導体の反応によつて部分溶融する温度領域で焼成することを特徴とする焼成後の相対密度が60%以上の高密度酸化物超電導体の製造方法。

2. 二種類以上の酸化物超電導体の粉末中に含有される主たる元素の1/2以上が同一である請求項1記載の高密度酸化物超電導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高密度酸化物超電導体の製造方法に関する。

(従来の技術)

酸化物超電導体の製造方法として、超電導体用

原料を所定の組成となるよう秤量し、それを混合、仮焼した後粉碎、成形し、さらに特定の雰囲気、例えば酸素雰囲気、酸素と窒素との混合雰囲気中等で焼成して製造する方法が一般に知られている。

上記のような方法で得られる酸化物超電導体としては、1988年、金属材料技術研究所の前田謙吉研究官らによつて発見されたビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅を主成分とするBi-Sr-Ca-O系の酸化物超電導体、これらの元素置換によつて得られたビスマス、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム及び銅を主成分とするBi-Sr-Ca-Mg-Cu-O系の酸化物超電導体、ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム、ベリウム及び銅を主成分とするBi-Pb-Sr-Ca-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体等が一般に知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら上記のBi-Sr-Ca-Cu-O系

(以下Bi系とする)の酸化物超電導体は、従来の

製造方法で製造すると電気抵抗が零になる臨界温度（以下 T_c^{zero} とする）が低下し、110 K付近の高抵抗相が生成しにくく、また高温相を多く生成させるためには長時間、例えば100時間の焼成時間を必要とし、しかも焼結後の形態は結晶が板状に成長し、焼成前の成形品に比べ膨脹し、また密度は $1.9 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ と理論密度の $1/2$ 以下と低く、密度、形状共に十分な焼結体を得ることができず、高密度化するためには、焼成、粉碎、プレス成形を繰り返し行わなければよいが、この方法では手間がかかり高価になるという欠点がある。

本発明は T_c^{zero} 及び臨界電流密度（以下 J_c とする）が高く、かつ上記のような問題のない高密度酸化物超電導体の製造方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の欠点について種々検討した結果、酸化物超電導体の粉末を成形し、それを部分溶融する温度領域で焼成することにより、ち密な酸化物超電導体が得られることを見出し、さら

いが、例えばビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び銅を主成分とし、一般式 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_{2+z}\text{O}_x$ (ただし $A = 0.15 \sim 0.35$, $B = 1.0 \sim 1.2$, 数字は原子比を表わす) で示される組成からなる粉体及びビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム及び銅を主成分とし、一般式 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y(\text{Mg}_z\text{Ba}_y)\text{Cu}_{2+z}\text{O}_x$ (ただし $C = 0.15 \sim 0.35$, $D = 1.0 \sim 1.2$, $E = 0.05 \sim 0.3$, $F = 0.2$ 以下, 数字は原子比を表わす) で示される組成からなる粉体を用いることが好ましい。なお部分溶融温度の異なる二種以上の中性物超電導体の粉末の配合割合（混合比）については特に制限はない。

また部分溶融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末は、その粉末中に含有される主たる元素の $1/2$ 以上が同一であればよりち密な高密度酸化物超電導体が得られるので好ましい。

部分溶融温度とは、一般的にはジャバニーズ、ジャーナル、オブ、アプライド、フィジクス

に検討を進めた結果、部分溶融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末を混合した後成形し、その成形体を少なくとも一種類以上の酸化物超電導体が部分溶融する温度領域及び/又は二種類以上の酸化物超電導体の反応によつて部分溶融する温度領域で焼成したところ、ち密効果がさらに促進され、従来の方法では困難であつた相対密度が 8.0 以上で、かつ J_c も一種類の酸化物超電導体の粉末を成形して焼成した酸化物超電導体に比べ高い高密度酸化物超電導体が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明は部分溶融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末を混合した後成形し、次いで少なくとも一種類以上の酸化物超電導体が部分溶融する温度領域及び/又は二種類以上の酸化物超電導体の反応によつて部分溶融する温度領域で焼成する焼成後の相対密度が 8.0 以上の高密度酸化物超電導体の製造方法に関する。

本発明において部分溶融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末としては特に制限はな

(Japanese Journal of Applied Physics)
Vol. 28, No. 2号 (1989年2月), L213
～L216頁に示されるように少なくとも一種類以上の固相の一部が液相を生成し始める温度を示すが、本発明における部分溶融温度とは、酸化物超電導体中の固相の一部分が溶融している温度及び/又は二種類以上の固相の反応により溶融し液相を生成している温度を意味する。この部分溶融温度の範囲は、組成、焼成雰囲気等の条件で変動する。部分溶融温度は、例えば示差熱分析装置 (DTA) の吸熱ピークの開始温度などから調べることができ、部分溶融する温度領域とは、例えば DTA の吸熱ピークの開始温度から終了温度までの温度領域を示す。

混合方法については特に制限はないが、例えば合成樹脂のポリマー内に合成樹脂製のボールミル内に合成樹脂で被覆したボール、エタノール、メタノール等の溶媒及び原料を充てんし、湿式混合することが好ましい。

銀を含む原料は、他の原料を一次混合した後、

特開平3-265561(3)

仮焼し、それを粉碎した粉砕物に添加して二次混合すれば、組成のずれが生ぜず高温相の高密度酸化物超電導体が得られるので好ましい。

焼成条件において、焼成温度は、材料の組成、各原料の配合割合、焼成雰囲気等により適宜選定される。例えばB1系の酸化物超電導の粉末を組合せた粉末を用いる場合は、820～870℃の温度範囲で焼成することが好ましく、また焼成雰囲気は、大気中、空気流中、低酸素雰囲気中（酸素の含有量が1～20体積%、好ましくは2～10体積%）で焼成することが好ましい。

本発明の好ましい粉末の組成においての（酸素）の量は、厳密にそして精度よく測定することができない。そのため本発明においてはXで表わすことにした。なお本発明で用いる原料（出発原料）について特に制限はないが、例えば酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩の一種類又は二種類以上が用いられる。

結晶相において高電相とは、110K付近の T_c^{zero} を示す結晶相を有するものである。

簡便式混合した。乾燥後、アルミナ匣鉢に入れ電気炉を用いて大気中で820℃で10時間仮焼し、ついて乳鉢で粗粉碎した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に鉛を原子比で第1表に示す組成になるよう一酸化鉛（黄色）（和光純薬製、試薬等級）を秤量して充てんし、毎分50回転の条件で24時間簡便式粉砕混合後、乾燥し、酸化物超電導体用組成物の粉末B（以下粉末Bとする）を得た。この後粉末Bを147MPaの圧力をプレス成形器、体積比でO₂ : N₂ = 1 : 10の低酸素雰囲気中で845℃で100時間焼成して酸化物超電導体を得た。この酸化物超電導体を乳鉢で粗粉碎した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に充てんし、毎分50回転の条件で48時間簡便式粉砕混合後、乾燥し、酸化物超電導体の粉末C（以下粉末Cとする）を得た。

一方、ビスマス、ストロンチウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム及び銅の比率が原子比で第2表に示す組成になるよう三酸化ビスマス

本発明の製造法によれば焼成後における焼結体の相対密度は80%以上となり、空孔が少なく、焼結体の強度も強く、高いJcが得られる。なおこの相対密度は80%以上であれば何ら問題はないが、85%以上であればさらに空孔が少なくなり、優れた特性を有するので好ましい。

（実施例）

以下本発明の実施例を説明する。

実施例1

ビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅の比率が原子比で第1表に示す組成になるよう三酸化ビスマス（高純度化学研究所製、純度99.9%）、炭酸ストロンチウム（レアメタリック製、純度99.9%）、炭酸カルシウム（高純度化学研究所製、純度99.9%）及び酸化第二錫（高純度化学研究所製、純度99.9%）を秤量し、出発原料Aとした。

次にこの出発原料Aを合成樹脂製のボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及びメタルと共に充てんし、毎分50回転の条件で72時

（高純度化学研究所製、純度99.9%）、炭酸ストロンチウム（レアメタリック製、純度99.9%）、酸化マグネシウム（高純度化学研究所製、純度99.9%）、炭酸バリウム（和光純薬工業製、純度99.9%）、炭酸カルシウム（高純度化学研究所製、純度99.9%）及び酸化第二錫（高純度化学研究所製、純度99.9%）を秤量し、出発原料Dとした。

次に上記の出発原料Dを合成樹脂製のボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及びメタルと共に充てんし毎分50回転の条件で72時間簡便式混合した。乾燥後アルミナ匣鉢に入れ電気炉を用いて大気中で800℃で10時間仮焼し、ついて乳鉢で粗粉碎した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に鉛を原子比で第2表に示す組成になるよう一酸化鉛（黄色、和光純薬工業製、試薬等級）を秤量して充てんし、毎分50回転の条件で24時間簡便式粉砕混合後、乾燥し、酸化物超電導体用組成物の粉末E（以下粉末Eとする）を得た。この後粉末

Eを147MPaの圧力でプレス成形後、体積比でO₂:N₂=1:10の低酸素雰囲気中で845℃で100時間焼成して酸化物超電導体を得た。この酸化物超電導体を乳鉢で粗粉砕した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に充てんし、毎分50回転の条件で4時間混式粉砕後、乾燥し、酸化物超電導体の粉末F(以下粉末Fとする)を得た。

次に上記で得た粉末C及び粉末Fを重量比で粉末C:粉末F=85:15の比率になるように秤量し、合成樹脂製のボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及び酢酸エチルと共に充てんし、毎分50回転の条件で72時間混式混合した。乾燥後、混合粉末を147MPaの圧力でプレス成形し、直徑が3.0mmで厚さが1mmのペレットを得た。ついで上記と同様の低酸素雰囲気中で830℃で20時間焼成し高密度酸化物超電導体を得た。

乾燥後、混合粉末を147MPaの圧力でプレス成形し、直徑が3.0mmで厚さが1mmのペレットを得た。ついで実施例1と同様の低酸素雰囲気中で845℃で20時間焼成して高密度酸化物超電導体を得た。

実施例4

実施例3で得たペレットの焼成温度を830℃とした以外は実施例3と同様の方法で高密度酸化物超電導体を得た。

比較例1

実施例1で得た粉末Bを147MPaの圧力でプレス成形し、直徑が3.0mmで厚さが1mmのペレットを得た。ついで実施例1と同様の低酸素雰囲気中で830℃で20時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例2

比較例1で得たペレットを実施例1と同様の低酸素雰囲気中で830℃で100時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例3

第1表

元素名	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
原子比	1.6	0.4	2.0	2.0	3.0
原料名	Bi ₂ O ₃	PbO	SrCO ₃	CaCO ₃	CuO
配合量(g)	311.6	74.6	246.8	167.4	199.5

第2表

元素名	Bi	Pb	Sr	Ba	Mg	Ca	Cu
原子比	1.6	0.4	1.6	0.2	0.2	2.0	3.0
原料名	Bi ₂ O ₃	PbO	SrCO ₃	BaCO ₃	MgO	CaCO ₃	CuO
配合量(g)	314.7	75.4	199.4	33.3	6.8	169.0	201.5

実施例2

実施例1で得たペレットの焼成温度を845℃とした以外は実施例1と同様の方法で高密度酸化物超電導体を得た。

実施例3

実施例1で得た粉末C及び粉末Fを重量比で粉末C:粉末F=50:50の比率になるように秤量し、以下実施例1と同様の方法で混式混合し、

実施例1で得た粉末Eを147MPaの圧力でプレス成形し、直徑が3.0mmで厚さが1mmのペレットを得た。ついで実施例1と同様の低酸素雰囲気中で830℃で20時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例4

比較例3で得たペレットを実施例1と同様の低酸素雰囲気中で830℃で100時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例5

実施例1で得た粉末Cを147MPaの圧力でプレス成形し、直徑が3.0mmで厚さが1mmのペレットを得た。ついで実施例1と同様の低酸素雰囲気中で845℃で20時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例6

実施例1で得た粉末Fを147MPaの圧力でプレス成形し、直徑が3.0mmで厚さが1mmのペレットを得た。ついで実施例1と同様の低酸素雰囲気中で830℃で20時間焼成して酸化物超電導体

を得た。

次に各実施例で得られた高密度酸化物超電導体及び各比較例で得られた酸化物超電導体を四端子法で T_c^{zero} 及び J_c を測定すると共にアルキメデス法で黄密度を求め相対密度を算出した。その結果を第3表に示す。なお相対密度は、格子定数から算出した理論密度を6として算出した。

第3表

	T_c^{zero} (K)	J_c (A/cm ²) (77K)	高密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)
実施例1	110	1820	5.8	97
〃2	111	1917	5.7	95
〃3	109	1872	5.8	97
〃4	109	1905	5.7	95
比較例1	84	20	2.0	30
〃2	106	91	2.1	35
〃3	78	38	2.2	36
〃4	105	83	1.9	32
〃5	102	190	5.1	85
〃6	101	195	5.2	87

第3表から明らかのように本発明の実施例に在る高密度酸化物超電導体は、比較例の酸化物超電導体に比較して T_c^{zero} 及び J_c が高く、高密度であることがわかる。

(発明の効果)

本発明の製造方法によつて得られる高密度酸化物超電導体は、 T_c^{zero} 及び J_c が高く、かつ高密度であり、工業的に極めて好適な高密度酸化物超電導体である。

代理人 井理士 宗林 第三